

(8)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114966

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 29/04

B32B 27/30

C08J 5/18

C08K 3/34

(21)Application number : 11-291986

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 14.10.1999

(72)Inventor : KANAO SHUICHI
SHIRAGAMI SADAHIKO
TAKADA SHIGEKI

(54) RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition which is excellent in barrier properties against various substances represented by an oxygen gas, water vapor, etc., especially barrier properties under a high humidity, and exhibits a stable performance.

SOLUTION: This resin composition is prepared by compounding 100 pts.wt. saponified vinyl acetate polymer resin with 0.01-20 pts.wt. swellable fluoromica mineral.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114966

(P 2 0 0 1 - 1 1 4 9 6 6 A)

(43) 公開日 平成13年 4 月 24 日 (2001. 4. 24)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C08L 29/04		C08L 29/04	A 4F071
B32B 27/30	102	B32B 27/30	102 4F100
C08J 5/18	CEX	C08J 5/18	CEX 4J002
C08K 3/34		C08K 3/34	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-291986

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999. 10. 14)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 金尾 修一

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 白神 貞彦

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 高田 重喜

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、その製造法および用途

(57) 【要約】

【課題】 酸素ガス、水蒸気などに代表される各種物質のバリアー性、とくに高温環境下におけるバリアー性に優れた、しかも性能の安定した樹脂組成物を得ること。

【解決手段】 酢酸ビニル重合体けん化物系樹脂100重量部に対し、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01~200重量部を有する樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酢酸ビニル重合体けん化物系樹脂100重量部に対し、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01～200重量部を有する樹脂組成物。

【請求項2】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物との混合物を加熱して得られたものである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 膨潤性フッ素雲母系鉱物が、タルク90～65重量%とナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物もしくは珪フッ化物10～35重量%との混合物を加熱して得られたものである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 酢酸ビニル重合体けん化物系樹脂の溶液と膨潤性フッ素雲母化合物を分散した分散液を混合し、乾燥する請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物の製造法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなるフィルム。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する多層フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酢酸ビニル重合体けん化物（以下PVOHと略記することがある）系樹脂と特定のフッ素雲母系鉱物とからなるバリアー性に優れた酢酸ビニル重合体けん化物系樹脂組成物、その製造法および用途に関するものである。

【0002】

【従来の技術】包装材に求められる機能は多岐にわたるが、内容物保護のための各種ガスに対するバリアー性（ガスバリアー性）は食品の保存性を左右する大切な性質であり、近年、流通形態、包装技術の多様化、添加物規制、嗜好の変化などにより、ガスバリアー性はますます重要な性質の一つとなっている。食品の変質要因としては、酸素、光、熱、水分等があげられ、とりわけ酸素は食品の主な変質要因である。また、酸素ガスだけでなく各種のガス、有機溶剤蒸気、香気などのバリアー機能を有するバリアー材は、防錆、防臭、昇華防止に有効であり、菓子袋、カツオパック、レトルトパウチ、炭酸ガス飲料容器等の食品、化粧品、農薬、医療等の多くの分野で利用されている。しかしながら、一般的に、樹脂のガスバリアー性は低く、上記目的で使用されるバリアー材としての性能は充分ではなかった。他方、樹脂のガスバリアー性を改良する目的で、樹脂中にフィラー、とりわけ層状の無機化合物を分散させる技術は広く知られており、例えば、特開昭64-43554号公報には、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下EVOHと略記することがある）にマイカ、タルクを分散させる方法が記載されている。しかしながら、このような方法で得られ

る樹脂組成物では、無機層状化合物の樹脂への分散性が劣り、樹脂の持つ透明性を著しく悪化させるという欠点があった。この欠点を克服すべく分散媒、とりわけ水中で膨潤またはへき開する無機層状化合物の使用がいろいろと試みられてきた。このような無機層状化合物は層状珪酸塩に代表されるが、これをポリアミドに複合するに際し、特開昭62-74957号公報等に示されているように、無機層状化合物をモノマー中に分散させた後重合する方法、また、EVOHに複合するに際し、特開平5-39392号公報、特開平5-86241号公報、特開平6-57066号公報に見られるように無機層状化合物を水系溶媒（水-メタノール溶媒）中に膨潤・へき開した状態でEVOHに分散させるという方法が示されている。しかしながら、ポリアミドのモノマー中に無機層状化合物を分散させた後重合する方法は良好な分散を得るという点で極めて優れたものである半面、無機層状化合物の分散により粘度が著しく上昇するため、現実には生産可能なのは極めて低濃度の無機層状化合物を含んだもののみである、主たる成分であるポリアミド自身のバリアー性がそれほど優れたものではないため、無機層状化合物を分散しても例えばEVOH単体と比べてもそのバリアー性は劣っている等の問題がある。また、無機層状化合物を水系溶媒中に膨潤・へき開した状態でEVOHに分散させる方法についても、従来用いられているモンモリロナイトなどでは、十分な分散性を確保することは非常に難しく、安定して性能を発揮することが難しい等の問題がある。さらに、これらとは別に、より高度のガスバリアー性材料は常に待ち望まれている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決し、著しく優れたバリアー性、とくに高温環境下のバリアー性を示し、かつ性能の安定した樹脂組成物、これを容易に製造する方法およびこの樹脂組成物を用いたフィルムを提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、驚くべきことに、PVOH系樹脂と特定のフッ素雲母系鉱物の組み合わせが極めて優れた性能を示し、また、特定の製造法を用いることによりさらに効果的に本発明の目的を達成することができることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明の第一の発明は、PVOH系樹脂100重量部に対し、膨潤性フッ素雲母系鉱物0.01～200重量部を有する樹脂組成物である。

【0006】また、本発明の第二の発明は、予め、独立にPVOH系樹脂の溶液と膨潤性フッ素雲母化合物の分散液をそれぞれ作成した後、これを混合し、乾燥して溶媒を除去する樹脂組成物の製造法である。

【0007】更に本発明の第三の発明は、上記の樹脂組

成物からなるフィルム、および上記の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する多層フィルムである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられる膨潤性フッ素雲母系鉱物は、代表的には、タルクとナトリウムおよび／またはリチウムの珪フッ化物もしくはフッ化物との混合物を加熱処理して得られたものが挙げられる。その具体的方法としては例えば特開平2-149415号公報に開示された方法がある。すなわち、タルクを出発物質として用い、これにナトリウムイオンおよび／またはリチウムイオンをインターカレーションして膨潤性フッ素雲母系鉱物を得る方法である。この方法ではタルクに珪フッ化物および／またはフッ化物を混合し、磁性ルツボ内で約700～1200℃で短時間加熱処理することによってフッ素雲母系鉱物が得られる。本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物は特にこの方法で製造されたものが好ましい。

【0009】膨潤性のフッ素雲母系鉱物を得るためには、珪フッ化物あるいはフッ化物を構成する金属はアルカリ金属のうち、ナトリウムあるいはリチウムとすることが必要である。これらのアルカリ金属は単独で用いてもよいし併用してもよい。アルカリ金属のうち、カリウムの場合には膨潤性のフッ素雲母系雲母が得られないので好ましくないが、ナトリウムあるいはリチウムと併用し、かつ限定された量であれば膨潤性を調節する目的で用いることも可能である。また、タルクと混合する珪フッ化物および／またはフッ化物の量は混合物全体の10～35重量%の範囲が好ましく、この範囲を外れると膨潤性フッ素雲母系鉱物の生成率が低下する。

【0010】本発明で用いられる膨潤性のフッ素雲母系鉱物は、代表的には次式で示される。

【0011】

$\alpha (MF) \cdot \beta (aMgF_2 \cdot bMgO) \cdot \gamma SiO_2$

【0012】ここで、Mはナトリウムまたはリチウムを表し、 α 、 β 、 γ 、aおよびbはそれぞれ係数を表し、 $0.1 \leq \alpha \leq 2$ 、 $2 \leq \beta \leq 3.5$ 、 $3 \leq \gamma \leq 4$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $a + b = 1$ である。

【0013】本発明でいう膨潤性とは、フッ素雲母系鉱物がカルボン酸類、アルコール類、水分子などの極性分子を層間に吸収することにより、層間距離が広がり、あるいはさらに膨潤へき開して、超微細粒子となる特性を意味し、前記の式で表されるフッ素雲母系鉱物はこのような膨潤性を示す。

【0014】膨潤性フッ素雲母系鉱物は、PVOH系樹脂との混合、もしくは膨潤などの処置を加える前の状態において測定した平均粒径（沈降法で測定した際、重量分布の中心に当たる粒子の最大平面の直径をもってこれに当てる）が15 μm 以下で、X線粉末法で測定してC軸方向の層厚みが9～20Åのものが好ましく、平均粒径10 μm 以下のものが得に好ましく、3 μm 以下のもの

のが最も好ましい。

【0015】また本発明で用いる膨潤性フッ素雲母系鉱物を製造する工程において、アルミナ（ Al_2O_3 ）を少量配合し、生成する膨潤性フッ素雲母系鉱物の膨潤性を調節することも可能である。

【0016】本発明におけるPVOH系樹脂とは、主鎖の構成成分として酢酸ビニルモノマーに代表されるビニルエステルを40モル%以上含むポリマーをけん化して得られるポリマーのことを言う。この場合、酢酸ビニル以外のビニルエステル、たとえば、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステルを酢酸ビニルの代わりに用いることはもちろんかまわない。

【0017】更に、本発明におけるPVOH系樹脂のけん化度は、得られる樹脂組成物のバリアー性をより高度に引き出せるという点から、けん化前に存在していたエステル基に対するけん化されたエステル基のモル比で表して、80%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上が更に好ましく、98%以上が最も好ましい。

【0018】ビニルエステル以外に60モル%以下の量で用いられるコモノマー成分としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸など分子中に二重結合を有する各種化合物が例示できる。なかでもエチレンは、得られる樹脂組成物の耐湿性、成形性等を改善し、優れた特性の樹脂組成物を与えることから特に好ましく用いられる。

【0019】すなわちエチレンを2～60モル%の範囲で共重合したPVOH系樹脂は、広い湿度範囲で安定して良好なバリアー性を示すことから特に好ましく、4～50モル%の範囲で共重合したPVOH系樹脂は更に好ましく、4.5～15モル%の範囲で共重合したPVOH系樹脂は最も好ましい。

【0020】更に本発明においては、本発明の目的を妨げない範囲で、他種ポリマーたとえば、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンのコポリマー、スチレン、イソプレン、PMMA、ポリエチレングリコールなどを前記PVOHに配合して用いることもできる。

【0021】本発明におけるPVOH系樹脂の重合度は特に規定されるものではないが、後述する延伸操作等を加える場合、あるいは、本樹脂組成物層に高度の外力がかかる場合等には、機械特性、延伸性などの面から、けん化後の重合度が、300～2400の範囲にあることが好ましく、500～2000の範囲であることがより好ましく、700～1500の範囲であることが最も好ましい。

【0022】更に本発明においては、PVOH系樹脂に対し架橋剤を配合することも、樹脂組成物の耐水性、機械特性を向上するなどの好結果が得られることから好ましく行われる。かかる架橋剤としては、既知のもの

ずれもが好ましく用いられる。架橋剤の例としては、ホウ酸などのホウ素化合物、ジルコニウム塩、テトラ乳酸チタン等のチタン化合物、エポキシ基および／もしくはイソシアネート基を複数有する化合物等が例示される。かかる架橋剤はけん化前の酢酸ビニル重合体系樹脂の段階、けん化工程、溶液化工程、あるいは、膨潤性合成雲母もしくはこれの分散液、塗工液、あるいは、組成物をフィルムとした後に含浸させる等の任意の工程段階で添加することが可能である。

【0023】膨潤性フッ素雲母系鉱物の配合量はPVOH系樹脂100重量部に対して、0.01~200重量部である。0.01重量部未満では本発明の目的とするバリアー性の向上効果が十分ではなく、200重量部を超える場合には靱性の低下が大きい、粘度が大きくなり製膜が困難になる、ピンホールが生成しやすくなるなどの弊害が出てくるため好ましくない。

【0024】本発明における樹脂組成物の製造方法としては、種々の方法が可能である。例えば、酢酸ビニル重合体の重合後、膨潤性フッ素雲母系鉱物を加えておき、けん化、濃縮、乾燥して組成物を得る方法、あるいは、原料を一括して押出機に供給し、その剪断によって、PVOH系樹脂内に膨潤性フッ素雲母を分散させる方法、更には、溶媒、PVOH系樹脂、膨潤性フッ素雲母を一括して仕込み、ホモジナイザー等を用いて混練する方法などがある。

【0025】これらのなかでも、あらかじめ、PVOH系樹脂を溶媒〔水、または水と有機溶媒（メチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール）との混合溶媒〕に溶解した溶液と、膨潤性フッ素雲母分散液を独立して調製し、その後混合攪拌を行い、蒸発などにより濃縮乾燥して、組成物を得る方法はPVOH系樹脂組成に応じ任意の溶媒を選択しうることで、膨潤性フッ素雲母の分散が確実かつ完全に行われ、その性能を極限まで引き出しうることで、単独溶液の溶液安定性が著しく優れており、また容易に相互に混合しうるため、原料の調製、保管更にコーティング材料として用いる際の生産性に優れるなど種々の長所を有し、実用上もっとも好ましい組成物の製造法である。

【0026】本発明の樹脂組成物は、射出成形等によりバリアー性を有する成形品として用いることもできるが、特に、フィルムとして使用することが最も好ましい。その場合、単層フィルムとしての使用もちろん可能であるが、熱溶着等の機能付与、外部からの機械的作用に対する保護、取り扱い性の向上のため他種材料と積層し、あるいは意匠性向上のため、印刷層を設けることは特に好ましい。かかるフィルムの成形方法としては、通常の成形加工方法のいずれもが可能である。この場合、最適な成形法はPVOH系樹脂の組成により多少異なるが、熔融押し出し成形、ブロー成形、インフレーション成形などの熱熔融成形法や、水あるいは有機溶媒もし

くはこれらの混合溶媒溶液から流延法、ディッピング法、カレンダーコート法、スプレーコート法等などの方法により単独フィルムもしくは他の基材上に本発明の組成物からなる層を少なくとも1層有する多層フィルム等の形に成形することができる。

【0027】さらに、本発明の単層もしくは多層フィルムは、延伸操作を加えることにより、高度の性能を得ることもできる。かかる、延伸操作としては、例えば、一軸延伸、逐次もしくは同時2軸延伸等が挙げられる。かかる延伸操作における延伸倍率は、延伸前の面積に対する延伸後の面積が2~15、より好ましくは7~11倍が推奨される。

【0028】なお、かかるフィルムにおける本樹脂組成物層の厚みは特に制限されるものではないが、平均厚みで0.1~100 μ mが好ましく、0.3~50 μ mが好ましく、0.5~30 μ mが特に好ましい。0.1 μ m以下では本樹脂組成物でもバリアー性が不十分となる場合があり、また100 μ mを超えると弾性率が高くなりすぎ、フィルムとしては取り扱い性が不良となる。なお、当該フィルムに積層される他種材料については必要厚みはその目的によって決定されるべきものであり、特に特定されるものではない。

【0029】こうして得られた本発明の樹脂組成物を用いた場合、酸素ガスに代表される各種気体あるいは溶剤などに対するバリアー性に優れたフィルムが得られる。かかるフィルムを用いることで、例えば食品の包装材料とした場合、その変質を防ぎ賞味期限を著しく向上する、また薬品などの容器とした場合、内容物の漏出を防止し、また酸素等による変質を抑制できる、あるいは保護具素材として用いた場合有害物の透過・接触を防止し、安全・衛生の向上ができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。なお、文中の％は特に、断りがない限り重量％を示し、各特性は下記の方法により測定した。また、本文中の樹脂およびフィラーは特に記載がない限り、80℃で12時間以上真空乾燥して使用した。

【0031】酸素透過度

MODERN CONTROLS INC. 製酸素透過量測定装置MOCONOX-TRAN2/20型を用い、20℃、85%RHおよび20℃、100%RHの条件でJIS K7126（等圧法）に記載の方法に準じて測定した。なお、本発明でいう酸素透過度は、単一の層からなるフィルムについて任意の膜厚で測定した酸素透過量（ $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）を、膜厚2 μ mでの酸素透過量に換算した値（ $\text{ml} \cdot 2\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）である。

【0032】透湿度

単一の層からなるフィルムについて測定した場合には、

40℃、90%RHの条件でJIS Z0208の記載に従って測定し、任意の膜厚で測定した透湿度($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)から、膜厚30 μm での透湿度に換算した値($\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)を算出した。

【0033】内部ヘイズ

試料フィルムの一部を切り取りシリコンオイルを塗布して、村上色彩技術研究所製HR-100を用い、ASTM D1003-61に従ってヘイズ値を測定した。

【0034】実施例1

1) 樹脂溶液の調製

けん化度99.9% エチレン含量8%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(クラレ製 クラレポパール RS105C(TM))を温水に溶解し、10%の溶液を作成した。これを樹脂溶液Aと称する。

【0035】2) 膨潤性フッ素雲母分散液の調製

膨潤性フッ素雲母(コープケミカル社製 ソマシフ ME-100(TM))を2%の濃度になるよう水に分散し、2時間超音波洗浄機にかけ、分散液を調製した。これをフィラー液Bと称する。

【0036】3) コートフィルムの調製

樹脂液Aとフィラー分散液Bを全固形分中のフッ素雲母の比率が5%になるように混合し、コート液を作成した。これをOPETフィルム上にバーコーターを用いてコート層を作成したのち剥離し厚さ20 μm のフィルムを得た。このフィルムについて透湿度、酸素透過度、内部ヘイズを測定した。結果を表1に示す。

【0037】更に、3)で得られたコートフィルムを110℃で縦方向に1軸延伸を行い4倍に延伸されたフィルムを得た。このフィルムについても透湿度、酸素透過度、内部ヘイズを測定した。結果を表1に示す。

【0038】更に、3)で得られたコートフィルムを180℃で3分間熱処理を行った。これについても透湿度、酸素透過度を測定した。結果を表1に示す。

【0039】実施例2

全固形分中のフッ素雲母の比率が30%になるように混合した他は実施例1と全く同様にしてフィルムを作成し、実施例と同様の諸性能を測定した。結果を表1に示す。

【0040】比較例1

樹脂液A単体をコート液とした他は実施例1と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0041】比較例2

フィラーとして膨潤性フッ素雲母の代わりにモンモリロナイト(Nanocor社製 Pure CWC clay(TM))を用いた他は実施例2と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0042】比較例3

フィラーとして膨潤性フッ素雲母の代わりにタルク(富士タルク工業製 LMR(TM))を用いた他は実施例2と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0043】実施例3

水/n-プロパノール混合溶媒(n-プロパノール 65%)にエチレン含量32モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(クラレ製 エパールEP-F101(TM))を10%の濃度になるよう溶解した。これを樹脂溶液Cと称する。

【0044】膨潤性フッ素雲母(コープケミカル社製 ソマシフ ME-100(TM))を4%の濃度になるよう水に分散し、2時間超音波洗浄機にかけ、分散液を調製した。これをフィラー液Dと称する。

【0045】樹脂液Cとフィラー液Dを全固形分に対するフィラー濃度5%になるように混合したものをコート液として用いた点と、熱処理温度を140℃としたことの他は実施例1と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0046】実施例4

全固形分に対するフィラー濃度が20%である他は実施例3と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0047】比較例4

樹脂液C単体をコート液とした他は実施例3と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0048】実施例5

酢酸ビニル重合体けん化物(クラレ製 クラレポパール 105MC(TM))を20%の濃度になるよう水に溶解した。これを樹脂液Eと称する。

【0049】樹脂液Eとフィラー液Dを全固形分に対するフィラー濃度2%になるように混合したものをコート液として用いた他は実施例1と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0050】実施例6

全固形分に対するフィラー濃度が60%である他は実施例5と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0051】比較例5

樹脂液E単体をコート液とした他は実施例5と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0052】実施例7

エチレン含量44モル%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物樹脂(クラレ製 エパールEP-E105)90重量部に対し膨潤性フッ素雲母(コープケミカル社製 ソマシフ ME-100(TM))10重量部をドライブレンドした後、2軸押出機を用いて220℃で混練ベレット化し、樹脂組成物を得た。更にこれを単軸押出機を用いて、押出機温度220℃、ロール温度50℃で溶融製膜し、厚さ15 μm のフィルムを得た。このフィルムを用いて、実施例3と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】比較例6

膨潤性フッ素雲母を加えなかった他は実施例7と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0054】実施例8

重合度1200、エチレン含量8モル%のエチレン-酢酸ビニルをメタノールに、濃度30%となるよう溶解し、その中に、膨潤性フッ素雲母（コープケミカル社製 ソマシフ ME-100 (TM)）を全固形分に対し、10%になるように添加した。更に、酢酸ビニルユニットあたり0.10モル当量の水酸化ナトリウムをメタノール溶液として添加し、常法に従ってけん化を行い、膨潤性フッ素雲母含有エチレン-酢酸ビニル重合体けん化物ゲルを得た。得られたエチレン-酢酸ビニル重合体けん化物のけん化度は99モル%（JIS 672 10 6による。）であった。この樹脂組成物を乾燥後、温水に溶解して10%の水溶液とした。これをコート液として用いた他は、実施例1と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0055】比較例7

膨潤性フッ素雲母を加えなかった他は実施例8と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0056】実施例9

膨潤性フッ素雲母（コープケミカル社製 ソマシフ ME-100 (TM)）を4%の濃度になるよう水に分散 20

し、7日間静置した。これをフィラー液Fと称する。

【0057】樹脂液Aとフィラー液Dを全固形分に対するフィラー濃度30%になるように混合したものをコート液として用いた他は実施例2と全く同様の試験を行った。結果を表1に示す。

【0058】実施例10

けん化度99.9% エチレン含量8%のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物（クラレ製 クラレポパール RS105C (TM)）と膨潤性フッ素雲母（コープケミカル社製 ソマシフ ME-100 (TM)）をフッ素雲母が20%となるように予め混合した後に、この混合物を温水に溶解し、2時間超音波をかけた。これをコート液として用いた他は、実施例1と同様にして試験を行った。結果を表1に示す。

【0059】実施例11

膨潤性フッ素雲母としてトピー工業製 ダイモナイト DP-DM (TM) を用いた他は実施例2と全く同様に試験を行った。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	無処理フィルム			延伸フィルム			熱処理フィルム		
	酸透過度	蒸過度	内部ヘイズ	酸透過度	蒸過度	内部ヘイズ	酸透過度	蒸過度	内部ヘイズ
実施例1	37	280	5.0	12	88	3.5	14	110	
実施例2	11	83	6.8	4.0	30	5.4	5.0	38	
比較例1	150	870	0.4	66	340	0.2	70	430	
比較例2	120	780	15	140	780	14	54	380	
比較例3	70	410	4.0	28	170	3.2	40	210	
実施例3	5.3	28	5.2	2.2	7.2	3.8	4.1	17	
実施例4	1.7	9.2	6.3	0.7	1.8	4.2	1.2	5.4	
比較例4	16	90	0.5	6.6	20	0.3	13	50	
実施例5	400	1800	1.3	120	660	1.0	250	1300	
実施例6	48	180	11	16	65	9.8	32	130	
比較例5	800	>2000	0.2	200	>2000	0.2	320	>2000	
実施例7	30	21	5.4	7.1	4.6	4.9	14	9.7	
比較例6	66	44	0.6	16	10	0.4	32	23	
実施例8	82	510	7.0	38	220	5.8	51	280	
比較例7	170	1100	0.4	81	410	0.1	95	520	
実施例9	24	130	6.9	9.5	81	4.8	17	98	
実施例10	20	110	5.2	8.7	73	4.1	14	75	
実施例11	8	65	9.1	3.2	27	8.1	4.4	31	

【0061】実施例12

50 実施例5で作成したフィルムについて、処理前、180

℃熱処理後、4倍一軸延伸後の酸素透過度を湿度65% RHの条件下で測定した。酸素透過度はそれぞれ1.0、0.6、0.4CC・2μm/m²・day・atomであった。

【0062】比較例8

比較例5で作成したフィルムについて、処理前、180℃熱処理後、4倍一軸延伸後の酸素透過度を湿度65% RHの条件下で測定した。酸素透過度はそれぞれ2.0、1.5、1.0CC・2μm/m²・day・atomであった。

【0063】実施例1および2と比較例1、実施例3および4と比較例4、実施例5および6と比較例5、実施例7と比較例6、実施例8と比較例7を比べれば、本発明は、酸素透過度が小さく、酸素バリアー性が著しく改善されること、および透湿度が小さく、水蒸気バリアー性が改善されることが分かる。さらに、実施例2と比較

例2および3を比べれば、膨潤性フッ素雲母/PVOH系樹脂の組み合わせが、従来知られていた他の無機フィラー配合品に比べても、上記バリアー性が画期的に優れたものであることが分かる。また、透明性についても、本発明の実施例で得たフィルムは、とくに遜色のないものであることが分かる。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、酸素ガス、水蒸気などに代表される各種物質のバリアー性、とくに高温環境下におけるバリアー性に優れた、しかも性能の安定した樹脂組成物が得られる。また、本樹脂組成物を容器等の一部に用いることで、従来品に比べはるかに長期にわたり内容物の変質等を防止することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA28 AA29 AA78 AB26 AB30
AF08 AH04 BA03 BB02 BB08
BC01
4F100 AC05A AC05H AC05K AK69A
AT00B BA01 BA02 BA10A
BA10B GB15 JD02 YY00A
4J002 BE021 BE031 DD036 DE076
DJ016 DJ046 DJ056 FD140